

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **ZAVRŠNI RAD**

**Ivana Muhar**

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Božidar Matijević, dipl. ing.  
Dr. sc. Ivan Kumić, mag. ing. mech.

Student:

Ivana Muhar

Zagreb, 2019.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svom komentoru dr. sc. Ivanu Kumiću i mentoru prof. dr. sc. Božidar Matijeviću na stručnom usmjeravanju prilikom pisanja ovog završnog rada. Također, zahvaljujem svim profesorima, asistentima i ostalim djelatnicima Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Najveća zahvala mojoj obitelji, prijateljima i kolegama na potpori tijekom mog studiranja.

Ivana Muhar



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



Središnje povjerenstvo za završne i diplomске ispite  
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo  
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Ivana Muhar**

Mat. br.: 0035205524

Naslov rada na  
hrvatskom jeziku:

**Analiza utjecaja nitriranja Co-Cr legure u plazmi na njezina  
površinska svojstva**

Naslov rada na  
engleskom jeziku:

**Analysis of plasma nitriding influence on surface properties of Co-Cr  
alloy**

Opis zadatka:

Legure na bazi kobalta, a ponajprije Co-Cr legure najzastupljenije su u primjenama gdje je potrebna visoka otpornost na trošenje. Uz svoju visoku tvrdoću (čak i pri povišenim temperaturama) Co-Cr legure karakterizira i visoka otpornost na koroziju, te ovisno o ostalim legirnim elementima, dobra biokompatibilnost. Međutim, do problema može doći uslijed izraženog djelovanja kompleksnih tribokorozivskih mehanizama. Kako bi se površine nekih tipova Co-Cr legura izolirale od direktnog utjecaja okoline u korozivskom i/ili tribološkom smislu, sve se više istražuju suvremene metode inženjerstva površina, poput niskotemperaturnih postupaka u plazmi. Niske temperature (600°C ili niže) ovakvih postupaka garantiraju izostanak bilo kakvih mikrostrukturnih promjena osnovnog materijala, promjena u svojstvima te dimenzijskih promjena, dok istovremeno, sama površina doživljava veće ili manje funkcionalne promjene. Jedan od takvih suvremenih postupaka jest i nitriranje u plazmi.

U ovom radu cilj je provesti eksperimentalno nitriranje u plazmi Co-Cr legure te provesti detaljnu analizu površinskih promjena koje ono potencijalno uzrokuje. U svrhu čim boljeg praćenja i razumijevanja efekata nitriranja u plazmi, uzorci Co-Cr legure biti će podvrgnuti analizi parametara hrapavosti, morfologije površine te kemijskog sastava prije i nakon provedenog postupka.

Zadatak zadan:

29. studenog 2018.

Rok predaje rada:

**1. rok:** 22. veljače 2019.

**2. rok (izvanredni):** 28. lipnja 2019.

**3. rok:** 20. rujna 2019.

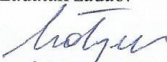
Predviđeni datumi obrane:

**1. rok:** 25.2. - 1.3. 2019.

**2. rok (izvanredni):** 2.7. 2019.


**3. rok:** 23.9. - 27.9. 2019.

Zadatak zadao:

  
Prof.dr.sc./Božidar Matijević

Dr.sc. Ivan Kumić

Predsjednik Povjerenstva:

  
Prof.dr.sc. Branko Bauer

# SADRŽAJ

SADRŽAJ.....	I
POPIS SLIKA.....	II
POPIS TABLICA.....	III
POPIS OZNAKA.....	IV
SAŽETAK.....	V
SUMMARY.....	VI
1. UVOD.....	1
2. STRUKTURA I SVOJSTVA KOBALT-KROM LEGURA.....	3
2.1. Oblikovanje kobalt-krom legura.....	6
2.2. Primjena kobalt-krom legura.....	7
3. INŽENJERSTVO POVRŠINA.....	9
3.1. Toplinsko-kemijsko modificiranje površine.....	10
3.2. Nitriranje.....	11
3.3. Postupci nitiranja u plazmi.....	12
3.3.1. Nitriranje u plazmi.....	13
4. EKSPERIMENTALNI DIO.....	15
4.1. Priprema površine uzoraka.....	16
4.2. Nitriranje u plazmi.....	17
4.2. EDS analiza.....	19
4.3. Analiza skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM).....	22
4.4. Hrapavost površine.....	24
5. ZAKLJUČAK.....	29
LITERATURA.....	30
PRILOZI.....	32

## POPIS SLIKA

Slika 1. Ravnotežni dijagram kobalt-krom legura.....	3
Slika 2. Endoproteza kuka od legure na bazi kobalta.....	7
Slika 3. Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja.....	10
Slika 4. Mikrostruktura nitriranog sloja.....	12
Slika 5. Shematski prikaz ionskog nitriranja.....	14
Slika 6. Shematski prikaz uređaja za ionsko nitriranje.....	14
Slika 7. XRF Olympus.....	15
Slika 8. Područje mjerenja XRF-om na uzorku osnovnog stanja.....	16
Slika 9. Uređaj MICROPLUS PACVD PC 70/90.....	18
Slika 10. Prikaz spektra analiziranog uzorka kobalt-krom legure u osnovnom stanju.....	19
Slika 11. Prikaz lokacije provedene EDS analize s očitanim kvantitativnim sastavom uzorka u osnovnom stanju.....	20
Slika 12. Prikaz spektra analiziranog uzorka kobalt-krom legure u nitriranom stanju.....	20
Slika 13. Prikaz lokacije provedene EDS analize s očitanim kvantitativnim sastavom uzorka u nitriranom stanju.....	21
Slika 14. Skenirajući elektronski mikroskop.....	22
Slika 15. Mikrostrukutra kobalt-krom legure: osnovno stanje (lijevo), nitrirano stanje (desno), povećanje ~ 1000x.....	23
Slika 16. Mikrostrukutra kobalt-krom legure: osnovno stanje(lijevo), nitrirano stanje (desno), povećanje ~ 3000x.....	23
Slika 17. Time TR220 uređaj s ticalom za mjerenje hrapavosti.....	25
Slika 18. Shematski prikaz srednjeg aritmetičkog odstupanja profila hrapavosti $R_a$ .....	26
Slika 19. Amplitudni parametri hrapavosti $R_p$ , $R_v$ i $R_z$ .....	26
Slika 20. Histogramski prikaz parametara hrapavosti na uzorcima prije i nakon nitriranja u plazmi.....	27

## POPIS TABLICA

Tablica 1. Općeniti kemijski sastav kobaltonih superlegura.....	1
Tablica 2. Kemijski sastav dobiven XRF-om za osnovno stanje.....	16
Tablica 3. Parametri pripreme površine uzoraka.....	17
Tablica 4. Parametri procesa nitriranja u plazmi.....	18
Tablica 5. Vrijednosti parametra hrapavosti u osnovnom stanju.....	27
Tablica 6. Vrijednosti parametra hrapavosti u nitriranom stanju.....	27

## POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
$\alpha$		FCC- kubična plošno centrirana modifikacija kobalta
$\epsilon$		HCP- heksagonska modifikacija kobalta
$\sigma$		Sigma faza
$\lambda_c$	mm	Gaussov filter
r	$\mu\text{m}$	Radijus ticala
ln	mm	Duljina ocjenjivanja
lr	mm	Referentna duljina profila
N		Broj mjerenja
$R_a$	$\mu\text{m}$	Srednje aritmetičko odstupanje profila hrapavosti
$R_p$	$\mu\text{m}$	Najveća visina profila hrapavosti unutar dužine lr
$R_v$	$\mu\text{m}$	Najveća dubina dola profila hrapavosti unutar dužine lr
$R_z$	$\mu\text{m}$	Suma najvećeg vrha profila i najveće dubine dola na profilu hrapavosti unutar dužine lr



## **SAŽETAK**

Cilj ovog rada bio je proučiti kobalt-krom superlegure koje imaju visoku otpornost na koroziju, otpornost na trošenje, visoku tvrdoću i čvrstoću. Međutim, primjenom u biomedicinskom području i strojogradnji dolazi do izraženih djelovanja triboloških i korozijskih mehanizama. S vremenom dolazi do trošenja i propadanja kobalt-krom legura u takvim uvjetima. Rješenje se nudi putem suvremenih metoda inženjerstva površina. U eksperimentalnom dijelu ovoga rada proveden je postupak modificiranja procesom niskotemperaturnog nitriranja u plazmi. Nakon što su uzorci kobalt-krom legure podvrgnuti nitriranju u plazmi napravljene su analize kemijskog sastava, parametara hrapavosti i morfoloških promjena na površinama. Nakon analiza uspoređeni su rezultati osnovnog i nitriranog stanja uzoraka. Rezultati provedenih ispitivanja potvrđuju da je nitriranje uspješno provedeno te kao takvo primjenjivo na kobalt-krom legure koje imaju primjenu u specifičnim područjima s naglašenim tribokorozijskim djelovanjem.

Ključne riječi: kobalt-krom legura, nitriranje u plazmi

## **SUMMARY**

The goal of this paper was to study the cobalt-chromium superalloys which have high resistance to corrosion and wear, high hardness and firmness. However, by using those alloys in areas of biomedicine and engineering a strong influence of tribocorrosive and corrosive mechanism is occurring. Over time, corrosion and wear of cobalt-chromium alloys occurs in such conditions. The solution for this problem can be found in modern methods of engineering the surfaces. In the experimental part of this work a procedure of low-temperature plasma nitriding is conducted. After the samples of cobalt-chromium alloy were subjected to plasma nitriding, the analysis of chemical composition, parameters of roughness and morphological changes on surfaces were made. After the analysis, the results of the untreated and nitrided state of the samples were compared. Based on the results, the nitriding has been successfully performed and as such applicable to cobalt-chromium alloys having application in specific areas with pronounced tribocorrosion activity.

Key words: cobalt-chromium alloy, plasma nitriding

## 1. UVOD

Povijesni razvoj kobalt-krom legura datira s početka 1900-ih godina. Američki proizvođač automobila Elwood Haynes prvi je sinterirao kobalt-krom leguru, a godine 1907. dobio je patent od SAD-a za svoje otkriće. Spomenuta legura se, dakako, nije sastojala samo od kobalta i kroma, već su se unutar sastava nalazili i neki drugi visokotaljivi kemijski elementi. Haynes je u svojim istraživanjima kobaltu dodavao različite visokotaljive elemente poput molibdena, volframa, titana i aluminija. Otkrio je dobru kemijsku postojanost ovih legura u okolini prilikom djelovanja kloridnih otopina koje u danim uvjetima nisu pokazale nikakva površinska oštećenja [1].

Najpoznatija Haynesova kobalt-krom legura poznata je još pod trgovačkim nazivom *Stellite* koji se i danas koristi.

Godine 1930. kobalt-krom legure su općeprihvaćene i počinju se primjenjivati u biomedicinskom području. Zbog primjene u biomedicinskom području dolazi do izmjena u sastavu najpoznatije Haynesove legure te su iste poznate pod trgovačkim nazivom *Vitallium* [2].

Zatim, 1960. godine, ugrađen je prvi protetski srčani zalistak načinjen od kobalt- krom legure. Životni vijek tog zaliska bio je preko trideset godina čime se potvrđuje izvrsnost svojstava kobalt-krom legura u biomedicinskoj primjeni [3].

Najvažnija i najveća skupina kobaltovih legura su superlegure. Superlegure se definiraju kao višekomponentni sustavi na bazi nikla ili kobalta. U superlegurama na bazi kobalta pojavljuju se veći udjeli kroma te manji udjeli drugih visokotaljivih elemenata. Općeniti kemijski sastav kobaltovih superlegura dan je tablicom 1 [4].

**Tablica 1. Općeniti kemijski sastav kobaltovih superlegura [4]**

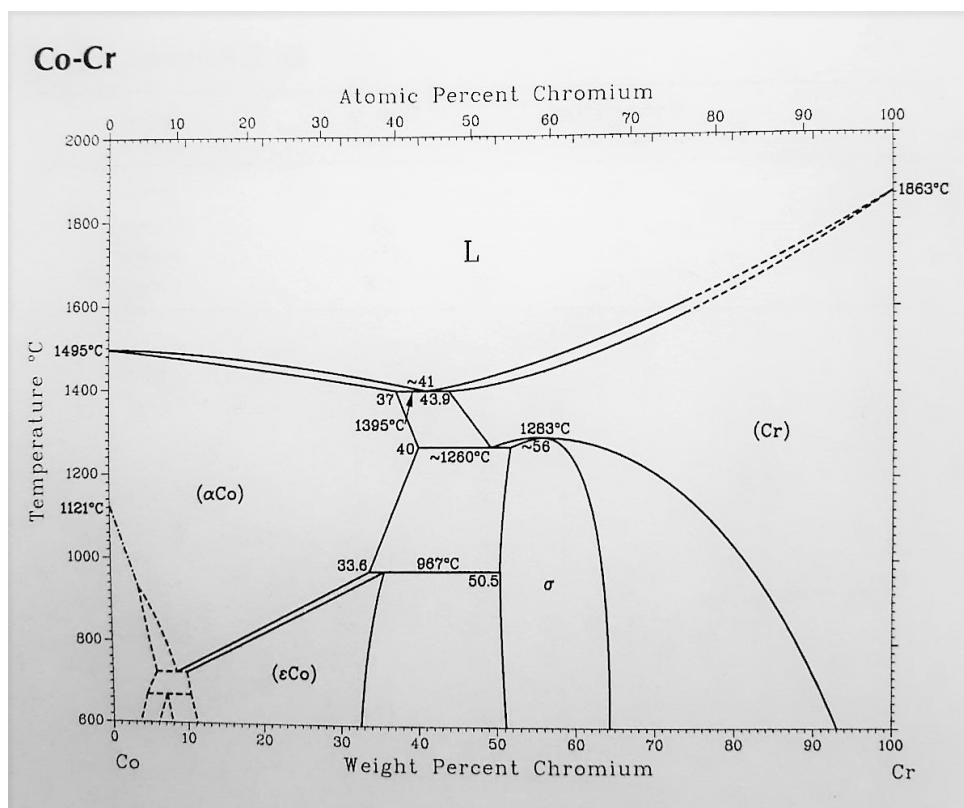
Elementi :	Co	Cr	Fe	Ni	C
Udjeli [%] :	30-65	15-30	0-20	0-32	do 1,1

Legure na bazi kobalta odnosno kobalt-krom legure generalno karakterizira visoka otpornosti na koroziju, visoka otpornosti na trošenje i visoka tvrdoća. Osim navedenog, ističu se po dobroj biokompatibilnosti.

Međutim, do komplikacija dolazi kada su legure izložene snažnom djelovanju triboloških i korozijskih mehanizama te njihovom kombinacijom. Izloženost takvim mehanizmima karakteristična je za primjenu u područjima biomedicine i strojogradnje. U tim primjenama od spomenutih legura nerijetko se zahtijeva da podnose velika statička i dinamička opterećenja, erozivne uvjete, agresivno djelovanje okoline u kiselim i lužnatim medijima. Svojstva kobalt-krom legura više nisu sama po sebi dovoljna da bi površine podnijele takve uvjete. Kako bi se površine legura zaštitile i izolirale od takvih mehanizama djelovanja, primjenjuju se suvremene metode inženjerstva površina. Danas su upravo suvremene metode inženjerstva površina u žarištu brojnih znanstvenih istraživanja. Naglasak ovog završnog rada stavljen je na istraživanje mogućnosti primjene jednog od postupaka modificiranja površina. Radi se o postupku niskotemperaturnog nitriranja u plazmi. U slučaju kobalt-krom legura niske temperature odnose se na temperature ispod 600 °C. Prednosti ovog postupka su: izostanak promjena mikrostrukture, svojstava i dimenzija osnovnog materijala, dok istovremeno željene se promjene javljaju samo u površinskom sloju.

## 2. STRUKTURA I SVOJSTVA KOBALT-KROM LEGURA

Kobalt se javlja u dvije alotropske modifikacije: kao FCC- kubična plošno centrirana (eng. *face-centered cubic*)  $\alpha$ -modifikacija i HCP-stabilna heksagonska (eng. *hexagonal close packed*)  $\epsilon$ -modifikacija. Slika 1 prikazuje ravnotežni dijagram kobalt-krom legura.



**Slika 1. Ravnotežni dijagram kobalt-krom legura [5]**

Hlađenjem s temperature tališta koja u sustavu kobalt-krom legure iznosi 1495 °C u primarnoj kristalizaciji nastaje plošno centrirana  $\alpha$ -modifikacija odnosno  $\alpha$ -kobalt. Daljnjim hlađenjem ispod temperature 417 °C prekrizacijom  $\alpha$ -kobalta nastaje stabilna heksagonska modifikacija odnosno  $\epsilon$ -kobalt. Mehanizam prekrizacije analogan je martenzitnoj pretvorbi odnosno odvija se vrlo sporo i bez difuzije. Slobodna energija za faznu transformaciju HCP rešetke u FCC rešetku iznosi oko 500 J/mol, a za inverznu transformaciju FCC rešetke u HCP iznosi oko 360 J/mol, što je objašnjeno pojavom izražene histereze [2].

Kod kobalt-krom legura sa udjelom kroma između 55 % i 65 % na temperaturi nižoj od 1283 °C u mikrostrukтури nastaje  $\sigma$  (sigma) faza.  $\sigma$ - faza je primarna čvrsta otopina kobalta u kromu koja je tvrda i krhka te kao takva ima nepovoljan utjecaj na mehanička svojstva [4].

Kobalt-krom legure karakteriziraju sljedeća svojstva:

- visoka tvrdoća,
- visoka specifična čvrstoća,
- visoka granica tečenja,
- slabija duktilnost,
- otpornost na trošenje,
- otpornost na koroziju ,
- dobra biokompatibilnost,
- livljivost [4].

Dobra mehanička svojstva kobalt-krom legura rezultat su višefazne strukture, utjecaja legiranih elemenata i izlučivanja karbida, koji bitno povećavaju tvrdoću i čvrstoću. Najčešće povećanje vrijednosti tvrdoće i čvrstoće postiže se kombinacijom  $\alpha$ -kobalta i karbida tipa  $M_{23}C_6$ . Vrijednosti tvrdoće za kobalt-krom legure su u rasponu između 550 HB do 800 HB, a vrijednosti vlačne čvrstoće su između 145 MPa do 270 MPa. Ukoliko se javi potreba za naknadnim povećanjem vrijednosti provodi se neki od postupaka toplinske obrade [6].

Nedostatak kobalt-krom legura je slabija duktilnost. Već pri niskim vrijednostima duktilnosti mogući je lom komponenti. Uzroci slabije duktilnosti mogu biti segregacije ili intermetalni spojevi po granicama faza, ali i veći stupanj poroznosti. Opasna faza za duktilnost je već spomenuta  $\sigma$  faza koja uzrokuje krhkost, stoga je poželjno izbjeći njeno formiranje smanjenjem udjela kroma i tako poboljšati duktilnost. Osim toga, duktilnost se nastoji poboljšati dodatkom nikla, ugljika i dušika u sastavu legura [7].

Otpornost na trošenje kod kobalt-krom legura važno je u primjenama u kojima dominiraju tribološki mehanizmi. Smanjeno abrazijsko trošenje kobalt-krom legure osiguravaju vrlo tvrde faze poput nitrida, karbida i karbonitrida. Najpovoljnija kombinacija za postizanje visoke otpornosti na trošenje kod legura na bazi kobalta su karbidi  $Cr_7C_3$ . Istraživanjima se pokazalo da reduciranjem određenog udjela kobalta ne bi došlo do značajnijeg smanjenja otpornosti na trošenje i na koroziju [8].

Otpornost na koroziju je ključno svojstvo kod izbora legura pri primjeni u agresivnim sredinama. Razlog kemijske postojanosti kobalt-krom legura temelji se na spontanom stvaranju vrlo tankog pasivnog oksidnog filma na površini. U najvećoj mjeri pasivni oksidni film sastoji se od kromovog (III) oksida odnosno  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [9].

Uz mehanička svojstva te otpornosti na trošenje i koroziju ono što omogućuje primjenu kobalt-krom legura u medicinskom području je biokompatibilnost. Dakako, da kobalt-krom legure koje se koristi za izradu implantata, a kasnije ugrađuje u organizam ne ovisi samo o svojim fizikalnim, kemijskim i mehaničkim svojstvima, već o reakciji sa fiziološkom okolinom. Biokompatibilnost omogućuje legurama izostanak toksičnih reakcija u organizmu, no to ne znači da dolazi do izostanka svih reakcija. Drugim riječima, biokompatibilnost je skup procesa u interakciji materijala i tkiva. Također, na biokompatibilnost se treba referirati s obzirom na uvjete u kojima se materijal koristi. Svakako da ne dolazi do istih reakcija u različitim uvjetima korištenja. Materijal se može smatrati biokompatibilnim u nekim specifičnim uvjetima, ali nemoguće je da će biti u svima [1].

Poželjno je da kobalt-krom legure imaju dobru livljivost, budući da se oblikovanje proizvoda ili poluproizvoda najčešće provodi lijevanjem. Livljivost kobalt-krom legura ovisi o temperaturi lijevanja, viskoznosti legure, sastavu i gubitku topline u okoliš. Livljivost i obradivost se kod kobalt-krom legura poboljšava dodatkom nikla, ali uvjetovani udio nikla mora biti manji od 1 % zbog stvaranja štetnih reakcija ukoliko se radi o primjeni unutar ljudskog organizma [1].

## 2.1. Oblikovanje kobalt-krom legura

Proizvodnja kobalt-krom legura započinje redukcijom komponenti iz ruda. Proces je vrlo skup pa je velik interes za pronalaskom čim jeftinijeg postupka proizvodnje. Nakon procesa sinteze kobalt-krom legura slijedi postupak oblikovanja u poluproizvod ili proizvod. Najčešći postupci oblikovanja su: lijevanje, prešanje i kovanje.

Kategorija lijevanih kobalt-krom legura pokazuje visoku korozivsku postojanost i otpornost na trošenje. Međutim, postupak lijevanja s druge strane ima podosta mana. Prilikom lijevanja dolazi do lijevačkih pogrešaka u mikrostrukturi kao što su: okrupnjivanje zrna, pojave različitih uključina i pora. Pogreškama u mikrostrukturi umanjuju se vrijednosti čvrstoće materijala [1].

Na raspolaganju su i druge tehnologije koje nude mogućnost uklanjanja lijevačkih pogrešaka u oblikovanju kobalt-krom legura. Takva tehnologija temeljena je na metalurgiji praha. Glavni cilj metalurgije praha je izrada visokokvalitetnih dijelova složenog oblika s visokom dimenzijskom točnošću. Najčešći postupak koji se primjenjuje je vruće izostatičko prešanje poznatije pod nazivom HIP (eng. *Hot Isostatic Pressing*). Postupak se odvija uz istovremeno djelovanje visokog tlaka i visoke temperature na prah u posebno konstruiranom spremniku [10].

Kovanje kobalt-krom legura je postupak kojim se oblikuju poluproizvodi odnosno proizvodi uglavnom namijenjeni za izradu medicinskih implantata. Razlog tome je što kod kovanja nema velike mogućnosti za mikrostrukturne pogreške kao kod lijevanja čime čvrstoća nije narušena u tolikoj mjeri. Kovane legure zbog visoke čvrstoće mogu podnijeti velika opterećenja koja implantati moraju moći podnijeti, pogotovo implantati kuka i koljena [1].



## 2.2. Primjena kobalt-krom legura

Primjena kobalt-krom legura obuhvaća različita područja. Zbog svojstava koja su prethodno navedena, moguće ih je koristiti gotovo u svim područjima primjene. Međutim, zbog visoke cijene, primjena se ograničava na područja medicine, stomatologije, energetike i zrakoplovstva.

Materijali koji se koriste u području medicine za izradu implantata, pogotovo zgloba kuka su austenitni nehrđajući čelici, titan i njegove legure te kobalt-krom legure. Austenitni nehrđajući čelici mogu zadovoljiti većinu zahtjeva u uvjetima navedene primjene, ali su osjetljivi na rupičastu koroziju pogotovo pri uporabi duljoj od deset godina. Titan i titanove legure imaju dobru korozijsku otpornost i biokompatibilnost, ali slabiju otpornost na trošenje pa je njihova primjena također ograničena. Istovremeno, kobalt-krom legure imaju dobru otpornost na koroziju i umor te bolju otpornost na trošenje pa se sukladno tome smatraju najprikladniji biomaterijalima za izradu artikulirajućih segmenata endoproteza zgloba kuka (primjerice, femoralne glave) [2].

Kobalt-krom legure koje u sastavu sadrže nikal i molibden smatraju se najprihvatljivijim kobaltovim superlegurama za izradu implantata. U ovoj primjeni najrasprostranjenija je legura poznata pod trgovačkim nazivom *Stellite 21*. *Stellite 21* je kobalt-krom legura koja uz navedeni nikal i molibden sadrži i male količine ugljika. Ovu leguru karakterizira visoka granica razvlačenja, dobra otpornost na klizno trošenje i otpornost spram umora materijala [11]. Slika 2 prikazuje endoprotezu kuka od legure na bazi kobalta.



Slika 2. Endoproteza kuka od legure na bazi kobalta [12]

Nedostatak koji je potencijalno moguć kod primjene legura *Stellite 21* jest pojava oslobađanja metanih iona kobalta, kroma i/ili nikla koji mogu djelovati toksično. Drugi potencijalni problem je izdvajanje nano čestica kao produkata trošenja. U tim slučajevima dolazi do labavljenja endoproteze zgloba kuka uslijed upalnih procesa koji su odgovor imunosnog sustava na prisutne slobodne čestice. Važno je spomenuti i kako kod nekih pojedinaca postoji izražena alergijska reakcija na metalne ione nikla. Kako bi se izbjeglo nepoželjno trošenje i oslobađanje metalnih iona štetnih za organizam, ukazuje se rješenje putem primjene suvremenih metoda inženjerstva površina. Postupkom nitriranja u plazmi obogaćuje se površinski sloj dušikom (potencijalno u vidu nitrida) što rezultira povećanjem tvrdoće, otpornosti na trošenje i izostankom dimenzijskih promjena [11].

Primjena u strojogradnji temelji se na dobrim mehaničkim svojstvima kobalt-krom legura. Zbog takvih svojstava koristi se u izgradnji vjetroturbina i komponenata mlaznih motora.

Jedna od poznatih kobalt-krom legura u strojogradnji jest *Stellite 6B*. *Stellite 6B* karakterizira visoka tvrdoća ostvarena prisutstvom velikog udjela karbida tipa  $\text{Me}_{23}\text{C}_6$  i  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Ova legura pokazuje dobru otpornost na oksidaciju, visoku otpornost na erozijsko trošenje i nizak koeficijent trenja. Zbog niskog koeficijenta trenja omogućuje se klizni kontakt s drugim metalima uz minimalno trošenje. Iz toga proizlazi primjena ove specifične legure u sustavima gdje nije moguće održavati podmazivanje [13]. Zbog visoke otpornosti na erozijsko trošenje, ova se legura primjenjuje i za izradu komponenata u parnim i plinskim turbinama unutar kojih struje plinovi i čestice velikih brzina.

U nekim primjenama, primjerice u slučaju opreme za vruću galvanizaciju u čeličanama, spomenuta otpornost na trošenje legure *Stellite 6B* je slabije izražena.

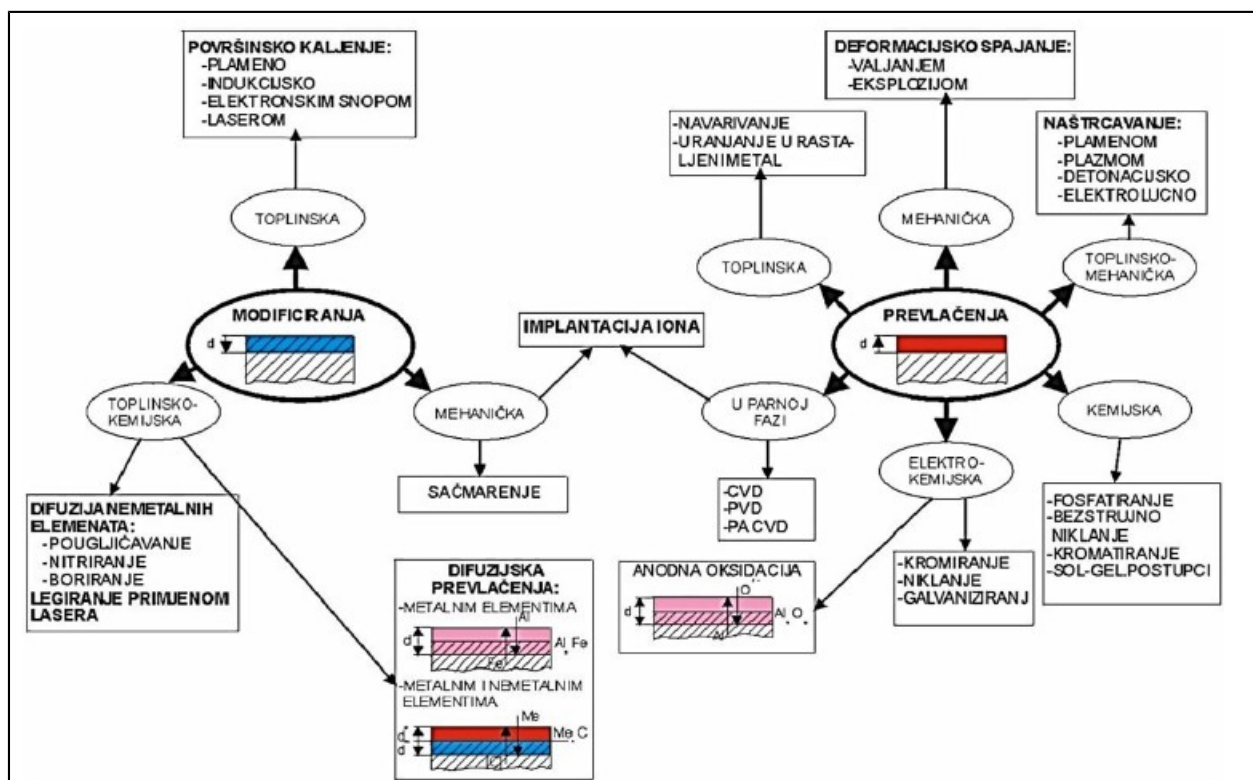
Otpornost na trošenje u toj i sličnim primjenama moguće je povećati primjenom postupaka modificiranja i/ili prevlačenja površina [13].

### 3. INŽENJERSTVO POVRŠINA

Godine 1890. počelo se razvijati interdisciplinarno područje inženjerstva površina. Kao interdisciplinarno područje ono obuhvaća znanost o materijalima, tribologiju, kemijsku postojanost, topografiju i fiziku površine te fizikalne i kemijske osnove toplinsko-kemijskih postupaka. Spoznaja da oštećenje konstrukcija odnosno strojnih dijelova najčešće dolazi od površine uvelike je razvilo ovo područje. Razlozi oštećivanja površine mogu biti izazvani trošenjem, korozijom, umorom materijala i brojnim drugim mehanizmima [14].

Inženjerstvo površina je znanstveno-tehnička disciplina koja se bavi proizvodnjom, primjenom i ispitivanjem površinskih slojeva. Kombinacijom različitih tradicionalnih i suvremenih postupaka kao što su postupci modificiranja i prevlačenja postiže se sustav površinski sloj-osnovni materijal sa posebnih eksploatacijskim karakteristikama uz, najčešće, povoljnije proizvodne troškove [15].

Postupci modificiranja i prevlačenja se najčešće primjenjuju na konstrukcijskim dijelovima i alatima od metala (legura), tehničke keramike, polimera i kompozita. Modificiranje površine može biti mehaničko, toplinsko i toplinsko-kemijsko. Dok prevlačenje može biti mehaničko, toplinsko, toplinsko-mehaničko, kemijsko, elektrokemijsko i iz parne faze. Osnovna razlika je što se površinski sloj modificira ispod postojeće površine, a prevlačenjem se površinski sloj nanosi na obrađivanu površinu. Također, korištenjem površinskih prevlaka, često u nepovoljnim uvjetima, dolazi do njihovog odvajanja od osnovnog materijala zbog čega se postupak modificiranja može u nekim slučajevima činiti prihvatljivijim. Slika 3. prikazuje pregled postupaka inženjerstva površina [15].



Slika 3. Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja [16]

### 3.1. Toplinsko-kemijsko modificiranje površine

Toplinsko-kemijski postupci modificiranja površine su podskupina modificiranja gdje osim unosa topline dolazi do difuzije kemijskih elemenata. Unošenjem elemenata mijenja se površinski sastav, struktura, a samim time i svojstva materijala.

Toplinsko-kemijski postupci modificiranja u praksi najčešće su zastupljeni kroz procese cementiranja, boriranja, nitriranja i njihove kombinacije [17].

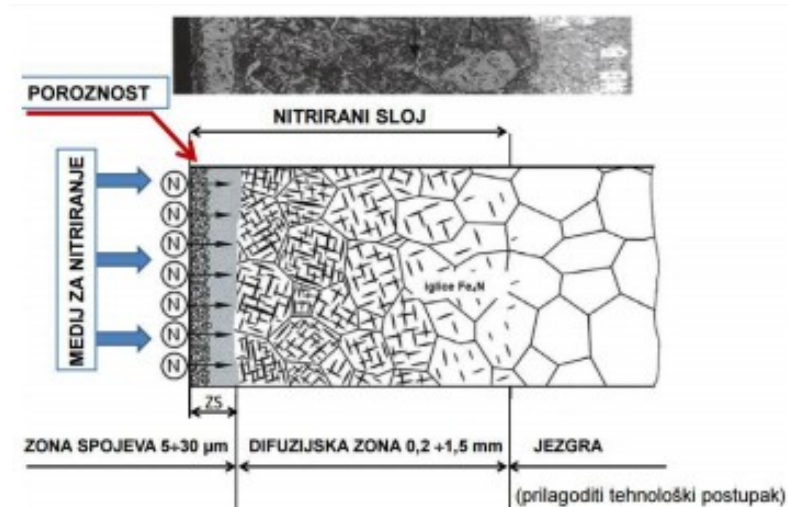
### 3.2. Nitriranje

Nitriranje je toplinsko-kemijski postupak obrade koji se temelji na difuziji dušika u površinski sloj obradka. Proces se sastoji od izlaganja obradka sredstvu koje otpušta dušik, a provodi se na temperaturama od ispod 500 °C pa sve do oko 600 °C što ovisi o materijalu koji se nitrira. Ovim postupkom postižu se dubine nitriranja od oko 0,6 mm. Razlog provođenja procesa na temperaturama ispod 600 °C je nastojanje stvaranja i zadržavanja povoljnijih vrsta nitrida te izbjegavanje strukturnih i dimenzijskih promjena samoga obradka. Pri višim temperaturama nitridi postaju krhki i kao takvi neupotrebljivi. Osim o temperaturi, nastajanje različitih tipova nitrida ovisi o koncentraciji dušika [18].

Nitriranjem nastaju površinski slojevi koji se najčešće sastoje od zone spojeva i difuzijske zone (slika 4). Sastav ovih površinskih nitriranih slojeva snažno ovisi i o postupku kojim se nitriranje provodi.

Zona spojeva je vanjski površinski sloj dok se difuzijska zona nalazi u unutrašnjosti između zone spojeva i osnovnog materijala. Zona spojeva debljine je do 30 µm i sadrži veliku količinu dušika pa se po strukturi razlikuju od ostalog područja.

Moguća je prisutnost pora u zoni spojeva, no količina i raspored pora ovisit će o vrsti materijala i postupku kojim se nitriranje provodi. Zona spojeva je vrlo krhka i time uzrokuje smanjenje žilavosti. Oslonac zone spojeva je difuzijska zona. Dubina difuzijske zone se kreće u rasponu debljine od 20 µm do 1500 µm. Difuzijska zona je niže tvrdoće od zone spojeva, ali višestruko veće debljine [19].



**Slika 4. Mikrostruktura nitriranog sloja [16]**

Osnovni razlog primjena procesa nitriranja je utjecaj na svojstva. Ona će ovisiti o ulaznom stanju i vrsti materijala, ali i o dubini nitriranja. Svojstva koja se ostvaruju nitriranjem su:

- povećanje otpornosti na trošenje (ponajprije adhezijsko),
- povećanje korozijske otpornosti,
- postizanje visoke tvrdoće površine,
- povećanje otpornosti na umor površine,
- povećanje otpornosti na kontaktne pritiske [19].

### 3.3. Postupci nitriranja

Proces nitriranja može se provesti na više načina. Postupci kojima se provodi nitriranje su :

- nitriranje u solnim kupkama,
- nitriranje u plinu,
- nitriranje u plazmi.

Svaki od tih procesa temelji se na istom mehanizmu difuzije dušika u površinski sloj. Osim dušika često se uvode i drugi nemetalni elementi poput ugljika, sumpora i kisika [19].

### 3.3.1. Nitriranje u plazmi

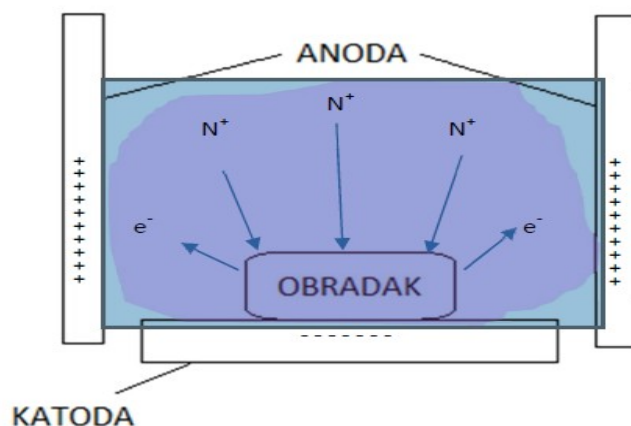
U ovom radu, za poboljšavanje svojstava kobalt-krom legura fokus je stavljen na proces nitiranja u plazmi. Nitiranje u plazmi nudi mnogobrojne prednosti, ali i ograničenja od kojih je među značajnijima visoka cijena opreme [1]. Prednosti plazmatskog nitiranja su :

- mogućnost obrade širokog spektra metalnih materijala,
- mogućnost selektivnog nitiranja zaštitom površine pastama ili kemijskim putem,
- izostanak deformacija i promjena dimenzija,
- mogućnost kontroliranja sastav i dubine nitiranog sloja,
- uniformna tvrdoća i dubina nitiranja posebice kod predmeta složene geometrije,
- visoka čistoća i niža hrapavost obrađivanih površina.

Kinetika ovog postupka temeljena je na ionizaciji radnog plina i razlaganju na ione uz pojavu oslobađanja elektrona. Vodljivost je ključno svojstvo nekog materijala da bi se na njemu uopće mogao provesti postupak nitiranja u plazmi. Katodu unutar procesa predstavljaju obradci i šaržirna naprava, dok je ulogu anode najčešće imaju stjenke retorte te popratni konstrukcijski elementi [20].

Postupak se odvija u parcijalnom vakuumu uz doziranje radnih plinova određenog tlaka.

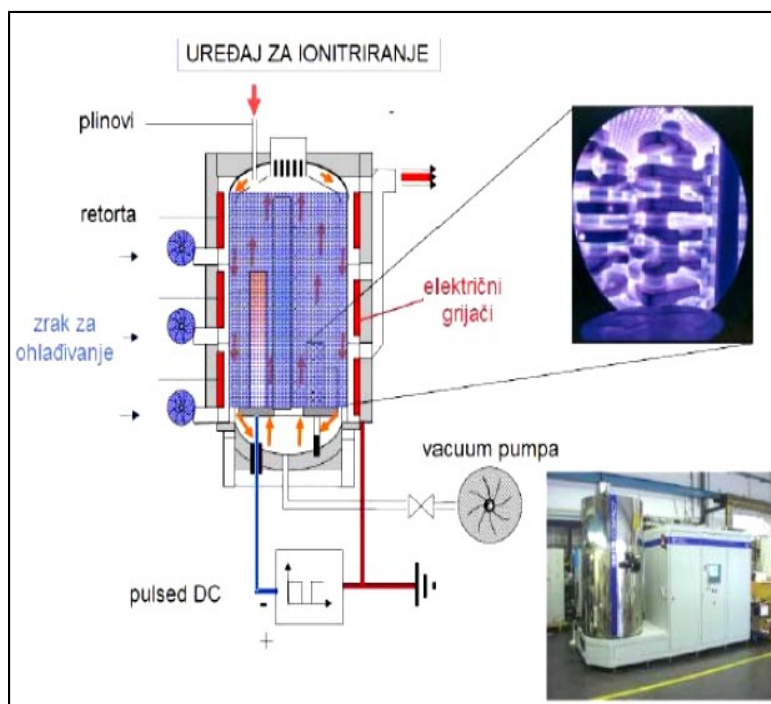
Djelovanjem visokih napona molekule plinova odnosno dušika disociraju i ioniziraju. Dušik u ioniziranom i disociranom stanju ubrzava i udara velikom brzinom u površinu obradka. Pri tako velikim brzinama odvija se djelomična difuzija dušika u površinske slojeve obradka, a djelomično se razvija toplinska energija koja uzrokuje dodatno zagrijavanje obradka. Dodatna pojava koja se odvija pri tako velikim brzinama udara je izbijanje atoma i elektrona, što osnovnog metala, što legiranih elemenata. Pritom u plazmi osim visokoreaktivnog dušika završavaju i atomi različitih elemenata nakon čega dolazi do njihovog spajanja u spojeve poput nitrida koji se ponovno apsorbiraju na površinu obradka. Slika 5 prikazuje shematski postupak ionskog nitiranja [1].



Slika 5. Shematski prikaz ionskog nitriranja [1]

Prilikom provođenja procesa nitriranja u plazmi, proces koji uobičajeno prethodi samom procesu nitriranja je ionsko čišćenje poznatije pod engleskim nazivom *sputtering*. *Sputteringom* dolazi do bombardiranja površine ionima dušika, vodika, argona i ostalih elemenata te omogućuje čišćenje površine uzoraka od nečistoća i tankih oksidnih slojeva. Međutim, iako nije potrebno trošiti sredstva na naknadno čišćenje ipak postoje nedostaci ukoliko nisu dobro odabrani parametri procesa.

Ionsko čišćenje može uzrokovati nejednoliku raspodjelu nitriranog sloja ili čak i oštećenje površine uzorka. Slika 6 prikazuje shemu uređaja u kojem se provodi nitriranje u plazmi [1].



Slika 6. Shematski prikaz uređaja za ionsko nitriranje [16]



#### 4. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj eksperimentalnog dijela bio je provođenje toplinsko-kemijskog postupka modificiranja na uzorcima kobalt-krom legure. Radi se o provođenju niskotemperaturnog nitriranja u plazmi u svrhu poboljšavanja svojstava legure i korištenja u okolini s izraženim tribokorozivskim mehanizmima djelovanja. Nakon što je postupak bio proveden uzorci legure su podvrgnuti detaljnoj analizi površinskih promjena koje je postupak nitriranja potencijalno uzrokovao. Zbog što boljeg razumijevanja i praćenja efekata nitriranja u plazmi na uzorcima su analizirani parametri hrapavosti, morfologija površine te kemijski sastav prije i nakon provedenog postupka. Inicijalni kvalitativni kemijski sastav legure početnog stanja određen je XRF metodom i detaljnije je opisan u nastavku.

Kvalitativna analiza kemijskog sastava na uzorcima provedena je nerazornom metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije odnosno XRF metodom. Uređaj kojim se provodila kemijska analiza je XRF Olympus (slika 7), proizvođača: Innov-X Systems, Inc, model: DS 2000-C. Metoda XRF-a bazira se na pobuđivanju atoma ispitnog uzorka rendgenskim zračenjem što rezultira emisijom fluorescentnog zračenja iz materijala. Emitirano zračenje valnim duljinama korespondira točno određenim elementima. Metoda je brza, nedestruktivna, univerzalna i relativno jednostavna [21]. Nedostatak ove metode je taj što ne omogućuje utvrđivanje sadržaja lakših elemenata poput dušika, ugljika, bora i slično.



Slika 7. XRF Olympus [22]



**Slika 8. Područje mjerenja XRF-om na uzorku osnovnog stanja**

**Tablica 2. Kemijski sastav dobiven XRF-om za osnovno stanje**

Kemijski elementi:	P	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo	W
Udjeli [%] :	0,021	31	0,56	2,42	55,91	1,98	0,43	8,67

#### **4.1. Priprema površine uzoraka**

Uzorci su izrezani u obliku pločica. Izrezivanje se vršilo uz odgovarajuće sredstvo za hlađenje. Hlađenje je bilo potrebno da uslijed sila rezanja i razvijanja topline ne dođe do mikrostukturnih transformacija. Nadalje, nakon izrezivanja uslijedilo je brušenje i poliranje. Brušenjem i poliranjem smanjio se utjecaj hrapavosti na provođenje postupka nitriranja u plazmi. Osim toga na fino obrađenim površinama uzoraka lakše je pratiti promjene parametara hrapavosti nakon nitriranja.

Brušenje je provedeno ručno i to sukcesivno gradacijama brusnog papira P320, P500, P1000, P2400, P4000 sa SiC abrazivnim česticama. Brzina brušenja je bila 300 okr./min. Obrada brušenja popraćena je hlađenjem s vodom kako bi se uklonile neželjene SiC čestice brusnog papira.

Uzorci su potom podvrgnuti finom poliranju tkaninom MC-DAC (Struers GmbH). Prvo uz primjenu dijamantne paste prosječne veličine abrazivnih čestica od 3  $\mu\text{m}$  i silu pritiska od 30 N u trajanju od dvije minute, a zatim uz primjenu dijamantne paste s abrazivnim česticama prosječne veličine 1  $\mu\text{m}$  uz silu pritiska od 25 N, također u trajanju od dvije minute.

Navedeni parametri brušenja i poliranja pregledno su prikazani u tablici 3.

**Tablica 3. Parametri pripreme površine uzoraka**

	Brušenje	Poliranje	Ispiranje	Sušenje
Sredstvo	SiC: P320, P500, P1000, P2400, P4000 Brzina: 300 okr./min.	Dijamantna pasta: 1. 3 $\mu\text{m}$ -30N (2min.) 2. 1 $\mu\text{m}$ -25N (2 min.)	Demineralizirana voda	

#### 4.2. Nitriranje u plazmi

Nitriranje u plazmi je toplinsko-kemijski postupak površinskog modificiranja koji je proveden na uzorcima kobalt-krom legure u Laboratoriju za toplinsku obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Uređaj u kojem je proveden postupak je MICROPULS PACVD PC 70/90, proizvođača Rübig GmbH&Co KG. Osim što se tim uređajem može provoditi nitiranje u plazmi moguće je i provoditi prevlačenja PACVD metodom (eng. *Plasma-assisted Chemical Vapour Deposition*). Radi se o jednoslojnom ili višeslojnom prevlačenju tankim prevlakama. Spomenuti uređaj prikazan je slikom 9.



Slika 9. Uređaj MICROPLUS PACVD PC 70/90 [1]

Nitriranje u plazmi je postupak ovisan o mnogim parametrima. Utjecaji parametara modificiranja vidljivi su kasnije kroz kemijski sastav, strukturu i svojstva obradaka. U tablici 4 dani su parametri procesa nitriranja u plazmi koje je provedeno na uzorcima kobalt-krom legure.

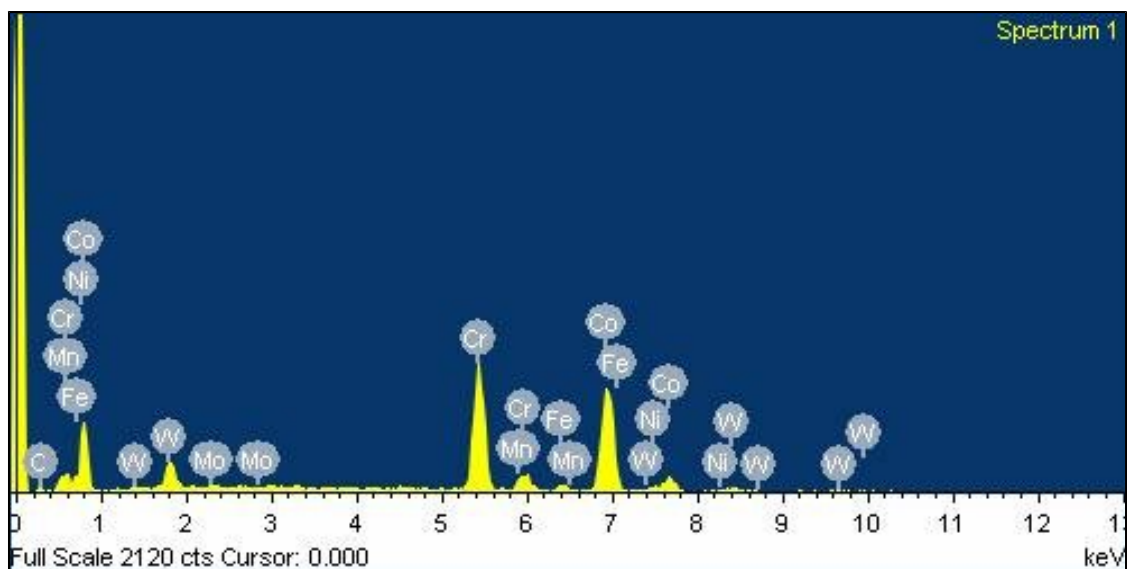
Tablica 4. Parametri procesa nitriranja u plazmi

Parametri procesa	<i>Sputtering</i>	Nitriranje u plazmi
Temperatura [°C]	500	500
Trajanje [h]	2	6
Protok N <sub>2</sub> [l/h]	20	20
Protok H <sub>2</sub> [l/h]	200	180
Protok Ar [l/h]	10	10
Tlak [mbar]	1,7	2
Napon [V]	540	560
Snaga plazme [W]	1000	1800

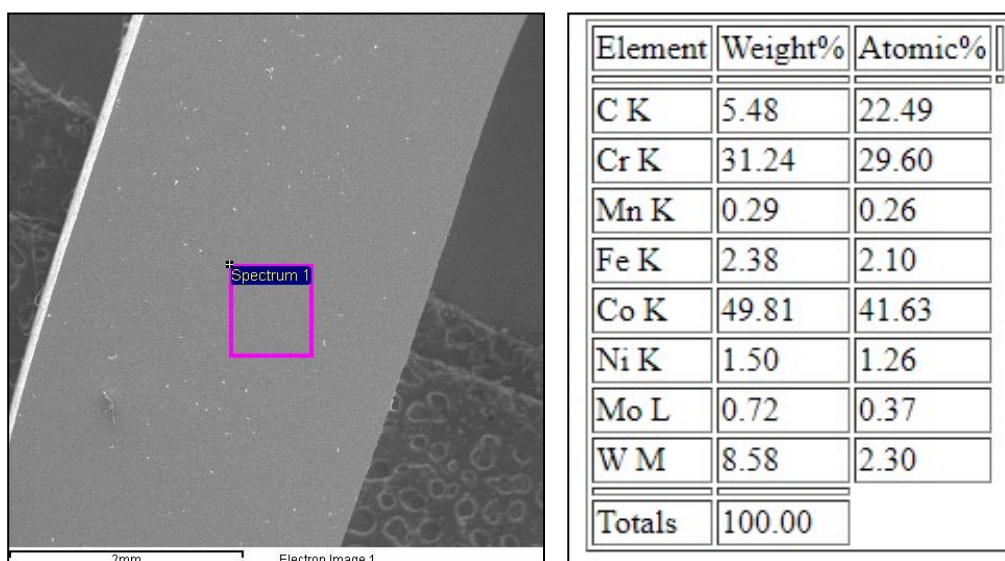
Budući da je proces nitriranja u plazmi proveden na temperaturi 500 °C zaključuje se da je ovo niskotemperaturni postupak i da kao takav garantira izostanak mikrostukturnih i dimenzijskih promjena osnovnog materijala te je modificiran samo površinski sloj.

#### 4.2. EDS analiza

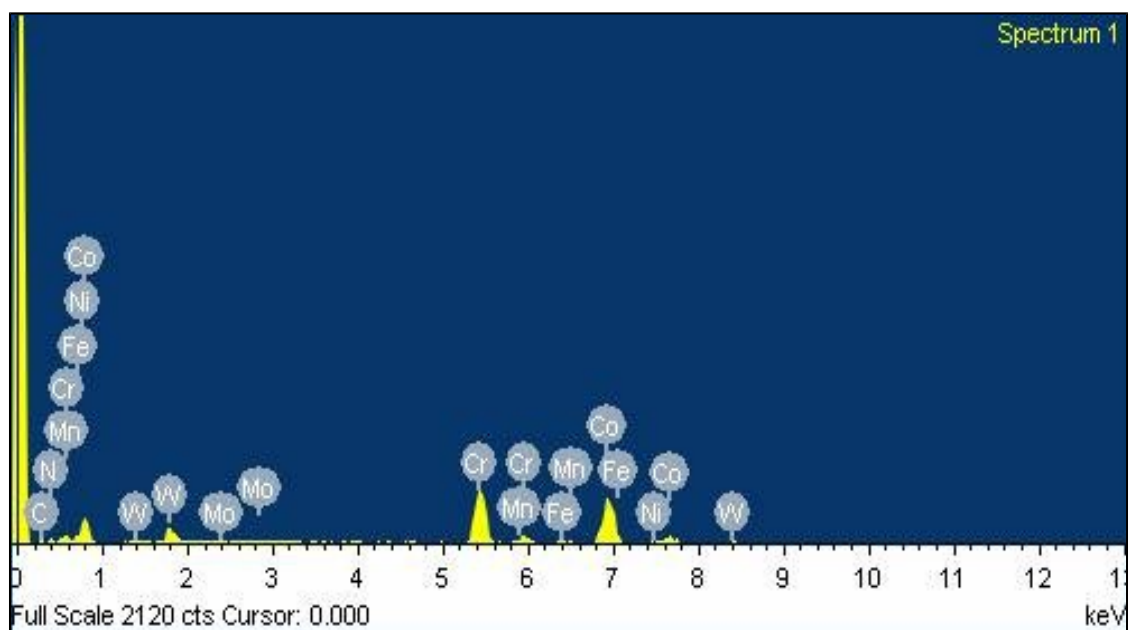
Mikroanaliza kemijskog sastav provedena je pomoću EDS (eng. *Energy Dispersive Spectrometry*) detektora koji je integralni dio SEM uređaja. EDS analiza se često naziva i EDXA (eng. *Energy Dispersive X-ray Analysis*) ili EDXMA (eng. *Energy Dispersive Xray Microanalysis*) mikroanaliza. Rad EDS detektora temelji se na X-zrakama koje nastaju kad ubrzani elektroni izbiju jedan elektron iz unutarnje ljuske te na njegovo mjesto dođe elektron iz vanjske ljuske i otpušta višak energije u obliku fotona X-zrake. Prikupljanje i analizu emitiranih X-zraka vrši spektrometar. Vrhovi na spektru označavaju elemente koji se nalaze na uzorcima [23]. Slike 10-13 prikazuju rezultate EDS analize na uzorcima kobalt-krom legure u osnovnom i nitriranom stanju.



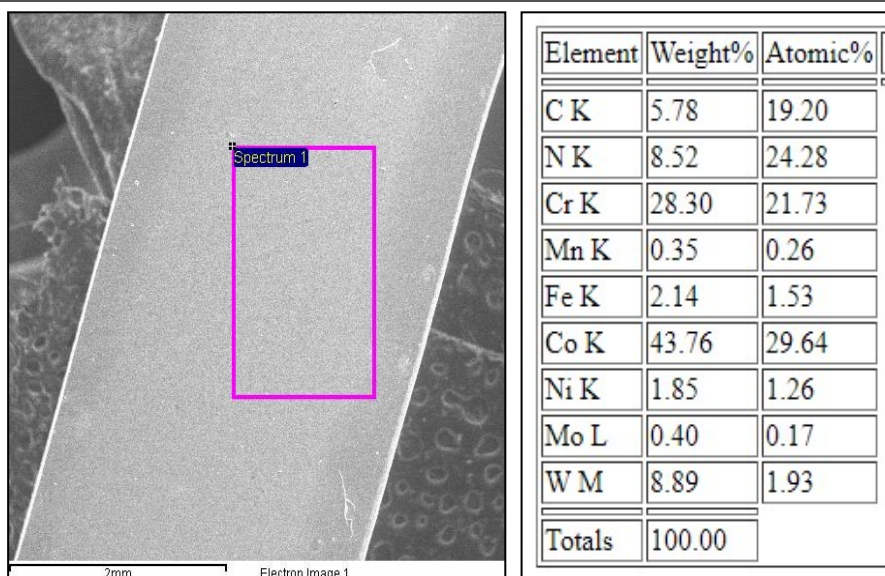
Slika 10. Prikaz spektra analiziranog uzorka kobalt-krom legure u osnovnom stanju



**Slika 11. Prikaz lokacije provedene EDS analize s očitanim kvantitativnim sastavom uzorka u osnovnom stanju**



**Slika 12. Prikaz spektra analiziranog uzorka kobalt-krom legure u nitriranom stanju**



**Slika 13. Prikaz lokacije provedene EDS analize s očitanim kvantitativnim sastavom uzorka u nitriranom stanju**

Rasprostranjenost kemijskih elemenata po površinama uzorka utvrđenog EDS detektorom ne pokazuje značajne razlike između elemenata koji se pojavljuju u osnovnom staju u odnosu na nitrirano stanje. Ukoliko bi se radilo o značajnijim razlikama u udjelima elemenata koji se pojavljuju u sastavu kobalt-krom legure mogle bi se pravdati kao posljedica bombardiranja površine ionima uslijed *sputteringa*, međutim to ovdje nije slučaj. U oba stanja površine uzoraka kobalt-krom legure najmanje je detektirano mangana, zatim u rastućem slijedu udjela nalaze se: molibden, nikal i željezo. Iako se radi o malim količinama ovih elemenata oni znatno utječu na svojstva. U nešto većim udjelima ima volframa i ugljika, njihovom kombinacijom nastaju karbidi koji doprinose visokoj tvrdoći kobalt-krom legure.

Međutim, osim visoke tvrdoće volframovi karbidi zajedno sa kromovim karbidima doprinose visokoj otpornosti na djelovanje triboloških mehanizama. Krom je element koji je detektiran prije i nakon nitriranja u znatnoj količini u odnosu na druge elemente. Njegova funkcija osim stvaranja karbida je stvaranje pasivnog oksidnog filma na površini koji će izolirati kobalt-krom leguru od djelovanja korozivskih mehanizama. Dakako, najviše ima kobalta što je i očekivano budući da se radi o leguri na bazi kobalta. Jedina razlika u elementima koja se izdvaja između osnovnog i nitriranog stanja je pojava dušika nakon nitriranja u plazmi. Dušika nakon nitriranja ima 8,52 %, analogno tome zaključuje se da je postupak niskotemperaturnog nitriranja u plazmi uspješno primijenjen na uzorcima kobalt-krom legure.



### 4.3. Analiza skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM)

Rad skenirajućeg elektronskog mikroskopa odnosno SEM-a (eng. *Scanning Electron Microscope*) temelji se na reflektiranom snopu elektrona visoke energije, pri čemu skeniranjem po površini dolazi do niz reakcija s atomima površine. Izvor elektrona je katoda u emisijskoj komori, dok su uzorci smješteni na nosaču u komori mikroskopa. Detektori u komori hvataju elektrone dok procesor generira virtualnu sliku na ekranu koja pokazuje kontrastne strukturne elemente [23].

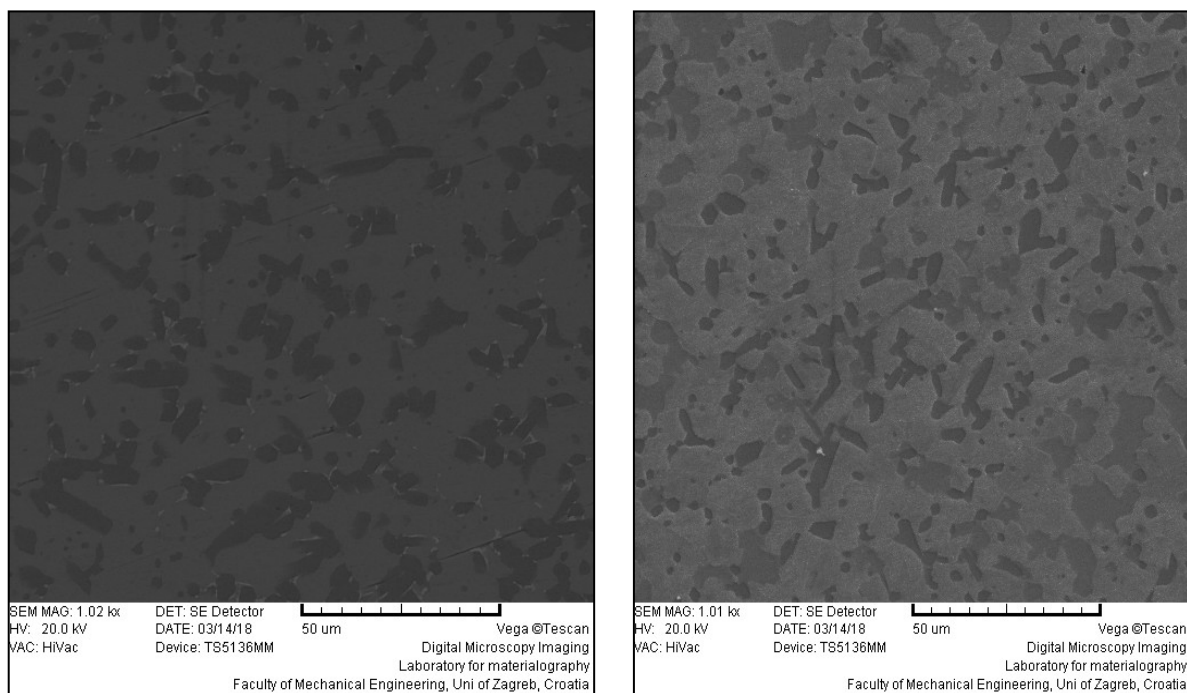
Ispitivanje uzoraka kobalt-krom legure prije i nakon nitriranja provedeno je skenirajućim elektronskim mikroskopom TESCAN VEGA 5136mm (slika 14), na zavodu za materijale, u Laboratoriju za materijalografiju, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu.



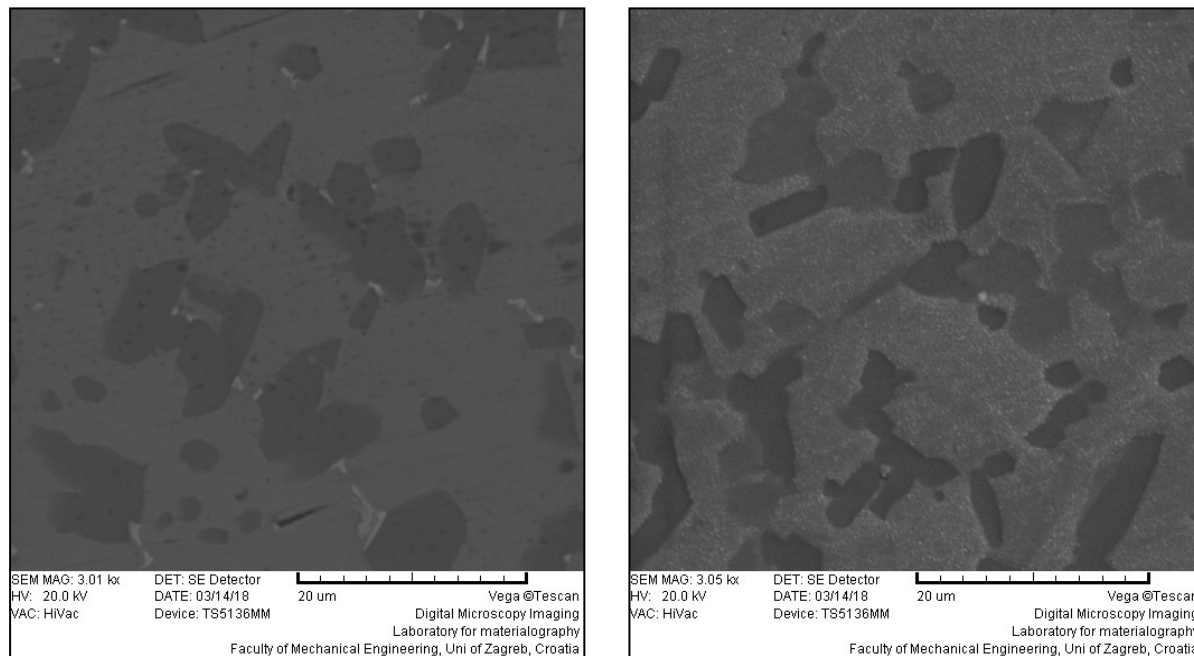
Slika 14. Skenirajući elektronski mikroskop [23]

Na slikama 15 i 16 prikazane su mikrostrukture u osnovnom i nitriranom stanju različitog povećanja.





**Slika 15. Mikrostrukutra kobalt-krom legure: osnovno stanje (lijevo),  
nitrirano stanje (desno), povećanje ~ 1000x**



**Slika 16. Mikrostrukutra kobalt-krom legure: osnovno stanje(lijevo),  
nitrirano stanje (desno), povećanje ~ 3000x**

Analizom SEM snimaka u oba slučaja povećanja mikrostrukture zaključuje se da postoje dvije faze - na snimkama vidljivo kao svjetlija i tamnija područja. Budući da su faze homogeno raspoređene teško je konkretno reći što koja faza predstavlja te bi za takvu identifikaciju bilo potrebno provesti dodatnu analizu primjenom rendgenske difrakcije tj. XRD (eng. *X-Ray Diffraction*). Na SEM snimkama mikrostrukture uzorka u osnovnom stanju jedna faza je matrica, a drugu fazu pretpostavlja se čine metalni karbidi, dok kod mikrostrukture uzorka u nitriranom stanju drugu fazu uz metalne karbide moguće čine i nitridi i karbonitridi. Na površini uzorka na kojem je provedeno nitriranje u plazmi vidi se oštija granica između faza zbog veće osjetljivosti jedne faze na bombardiranje površine ionima. Na površini uzorka u nitriranom stanju također je uočljiv i velik broj sitnih udubljenja homogeno raspoređenih po čitavoj površini svjetlije faze. Dakle, uzorak u nitriranom stanju pokazuje veći stupanj površinske hrapavosti detaljno analizirano u poglavlju 4.4.

#### 4.4. Hrapavost površine

Ispitivanje parametara hrapavosti površine na uzorku prije i nakon nitriranja u plazmi određeno je kontaktnom metodom primjenom uređaja s ticalom Time TR220 u Laboratoriju za precizna mjerenja dužine, Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Slika 17 prikazuje uređaj na kojem je provedeno ispitivanje površinske hrapavosti.

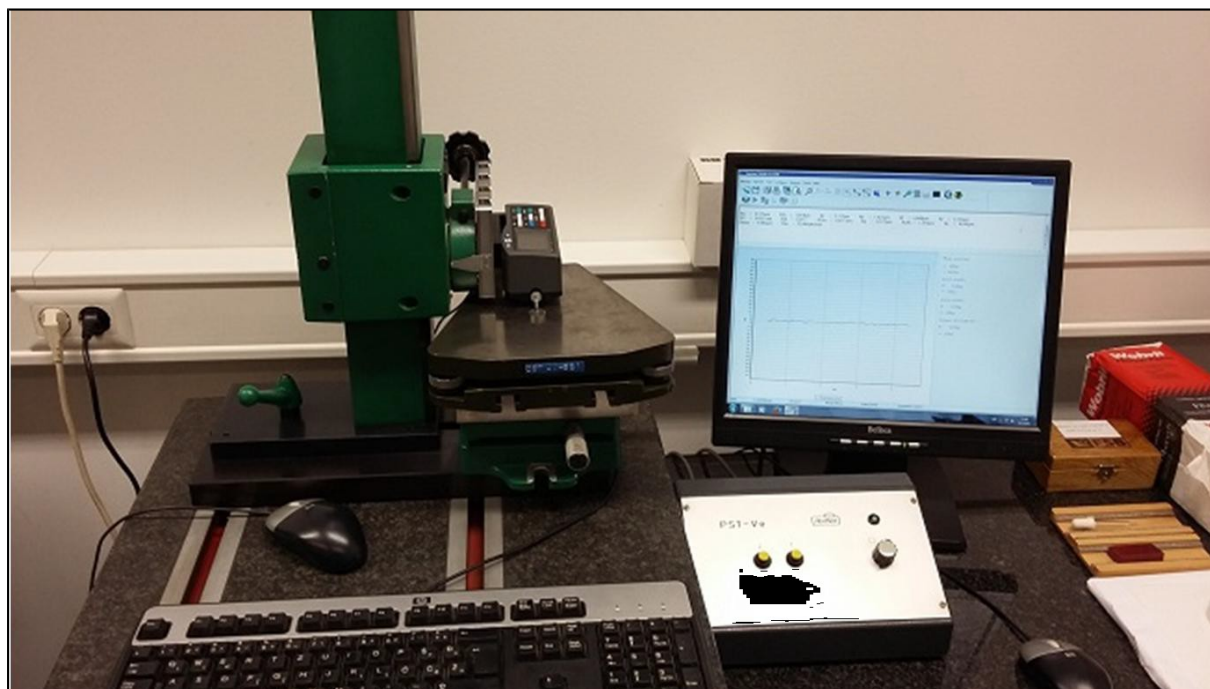
Mjerenje površinske hrapavosti provedeno je u skladu sa normama: ISO 4288: 1996, ISO 4287: 1997 i ISO 3274: 1996. Na uzorcima osnovnog i nitriranog stanja kobalt-krom legure povedena su ispitivanja mjerenja koja vrijede uz sljedeće parametre:

*Gaussov filter:*  $\lambda_c=0.25$  mm i  $\lambda_c=0.08$  mm

Radijus ticala:  $r=5\mu\text{m}$

Duljina ocjenjivanja:  $l_n=0.4$  mm i  $l_n=1.25$  mm

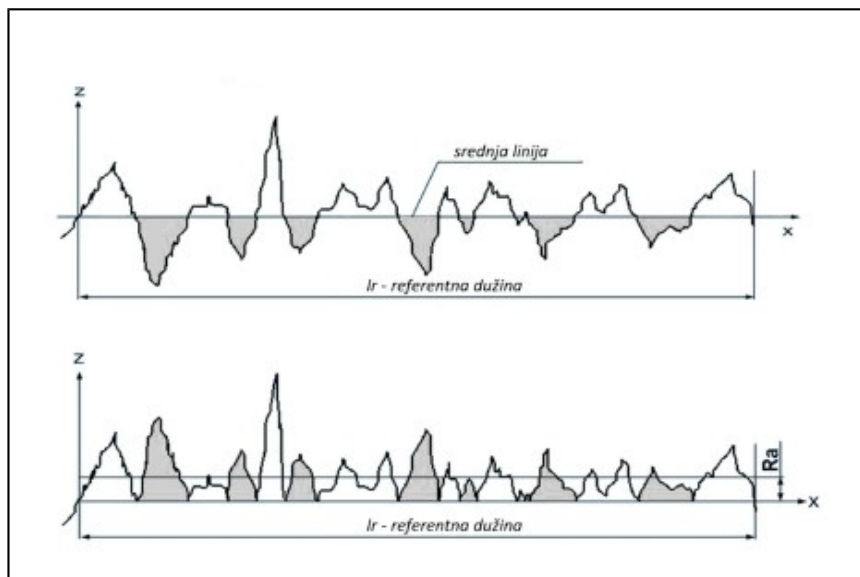
Broj mjerenja:  $N=5$



**Slika 17. Time TR220 uređaj s ticalom za mjerenje hrapavosti [1]**

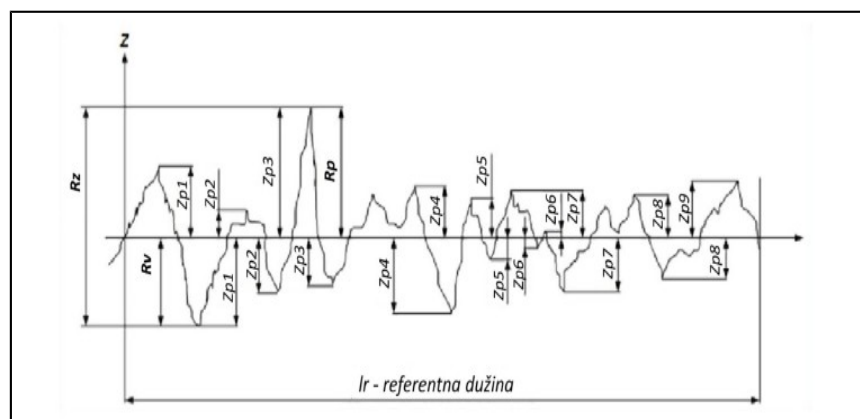
Cilj analize površinske hrapavosti bilo je prepoznati promjene na površini istog uzorka prije i nakon niskotemperaturnog nitriranja u plazmi. Na taj način je eliminiran utjecaj nesavršenosti potencijalno prisutnih između različitih uzoraka u polaznom stanju.

Srednje aritmetičko odstupanje od apsolutne vrijednosti ordinate na profilu hrapavosti unutar referentne dužine  $l_r$  odnosno  $R_a$  (slika 18) je osnovni parametar hrapavosti. U većini slučajeva se razlike u hrapavosti pojedinih površina uzoraka referiraju na vrijednost  $R_a$ . Međutim, spomenuti parametar daje nedostatnu informaciju o tome je li promjena opće hrapavosti neke površine rezultat izraženijeg utjecaja dolova ili vrhova na referentnoj duljini. Zbog toga je potrebno proučiti i druge parametre kako bi dobili širu sliku o promjeni tih važnih parametara hrapavosti analiziranih površina uzoraka.



**Slika 18. Shematski prikaz srednjeg aritmetičkog odstupanja profila hrapavosti  $R_a$  [1]**

Kako je prethodno pojašnjeno da sam parametar  $R_a$  nije dostatan za stvaranje kompletnog uvida u promjene na analiziranoj površini, u svrhu boljeg razumijevanja stanja površine prije i nakon obrade korišteni su parametri  $R_p$ ,  $R_v$  i  $R_z$  (slika 19).



**Slika 19. Amplitudni parametri hrapavosti  $R_p$ ,  $R_v$  i  $R_z$  [1]**

- $R_p$  je najveća visina vrha profila hrapavosti unutar referente dužine  $l_r$ ,
- $R_v$  je najveća dubina dola profila hrapavosti unutar referente dužine  $l_r$ ,
- $R_z$  je suma visine najvećeg vrha profila i najveće dubine dola na profilu hrapavosti unutar referente dužine  $l_r$ .

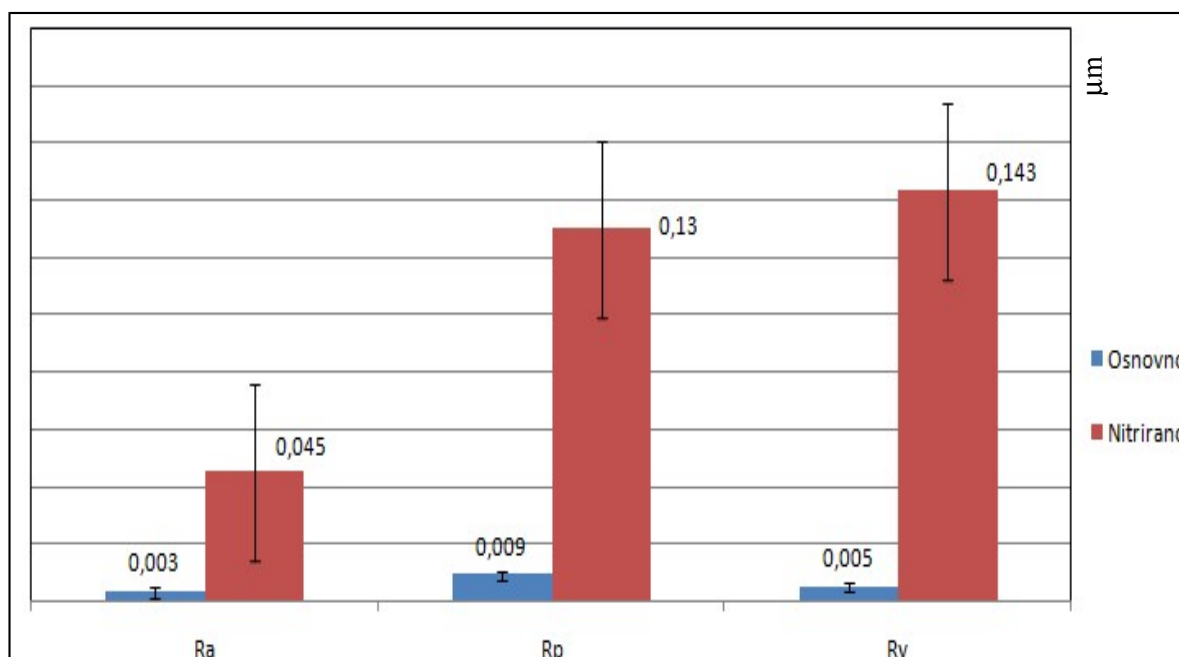
Rezultati mjerenja parametara hrapavosti prije i nakon nitriranja u plazmi prikazani su tablično radi bolje preglednosti. Tablica 5 prikazuje vrijednosti parametara hrapavosti prije nitriranja, dok tablica 6 prikazuje vrijednosti parametara hrapavosti nakon nitriranja u plazmi.

**Tablica 5. Vrijednosti parametara hrapavosti u osnovnom stanju**

$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_v$ [ $\mu\text{m}$ ]
0,003	0,009	0,014	0,005

**Tablica 6. Vrijednosti parametara hrapavosti u nitriranom stanju**

$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_v$ [ $\mu\text{m}$ ]
0,045	0,130	0,273	0,143



**Slika 20. Histogramski prikaz parametara hrapavosti na uzorcima prije i nakon nitriranja u plazmi**

U predloženom grafičkom prikazu na slici 20 vide se jasne razlike u hrapavosti površine uzorka kobalt-krom legure prije i nakon nitriranja u plazmi. Srednje aritmetičko odstupanje profila hrapavosti pokazuje značajan porast po provedbi postupka nitriranja u plazmi. Također, nakon provedenog postupka nitriranja u plazmi uzorka kobalt-krom legure dolazi i do izraženog rasta visina vrhova, ali ujedno i dubina dolova na referentnoj dužini. Razlog izraženog rasta vrhova moguć je zbog rasta pojedinih novih faza na inicijalnoj površini, što je manje vjerojatno. Izglednije je da je do tako značajnog rasta visina vrhova došlo zbog djelovanja iona koji su uslijed bombardiranja površine erodirali čitavu površinu i time doveli do spuštanja srednje linije profila. Na taj način su tek mjestimično ostali stršati netaknuti pojedinačni vrhovi određenih faza te se njihova visina naizgled čini većom. Iz istog razloga bombardiranjem površine ionima faze osjetljivije na udare značajno su produbljene te je time nastala izražena razlika između dubine dolova osnovnog i nitriranog stanja uzorka kobalt-krom legure.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom završnom radu istražena je mogućnost primjene suvremene metode modificiranja površina niskotemperaturnim nitriranjem u plazmi kobalt-krom legure. Pregledom dostupne literature dobiven je detaljan uvid u trenutno stanje u spomenutom području istraživanja. Niskotemperaturnom postupku nitriranja u plazmi eksperimentalno je podvrgnut uzorak kobalt-krom legure čiji je kvalitativni površinski kemijski sastav utvrđen XRF metodom. Nadalje mikroanaliza kemijskog sastava provedena je EDS detektorom za uzorak legure u osnovnom, ali i nitriranom stanju. Osim analiziranog kemijskog sastava, površine uzoraka snimljene su elektronskim mikroskopom čime su uočene određene morfološke razlike u mikrostrukтури uzoraka u osnovnom i nitriranom stanju. Zaključno je provedena analiza parametara površinske hrapavosti na uzorku legure prije i nakon postupka nitriranja.

Nakon ispitivanja i usporedbe površina uzoraka kobalt-krom legure u osnovnom i nitriranom stanju moguće je izvući sljedeće zaključke:

- EDS analiza u nitriranom stanju potvrđuje postojanje dušika u površinskom sloju u udjelu od 8,52 % u odnosu na osnovno stanje u kojem nije prisutan.
- Analizom rezultata dobivenih pomoću elektronskog mikroskopa vidljive su morfološke razlike između površina uzoraka u osnovnom i nitriranom stanju. Primijećene su izraženije granice između prisutnih faza u nitriranom stanju te je njihova pojavnost najvjerojatnije posljedica ablacije jedne od faza uslijed bombardiranja površine ionima u plazmi.
- Uzorak kobalt-krom legure u nitriranom stanju pokazuje znatno veću površinsku hrapavost u odnosu na osnovno stanje. Razlog tome je što uzorak u procesu nitriranja u plazmi biva izložen bombardiranju ionima što uzrokuje spuštanje srednje linije profila pa mjestimično vrhovi ostaju izraženiji, a osjetljivije faze se produbljuju što za posljedicu ima povećanje vrijednosti  $R_a$ .

Prema dobivenim rezultatima iz navedenih ispitivanja zaključuje se da je postupak niskotemperaturnog nitriranja u plazmi uspješno proveden na uzorku kobalt-krom legure. S obzirom na prethodno navedeno, postupak niskotemperaturnog nitriranja u plazmi predstavlja potencijalno zanimljivo rješenje u upotrebi kobalt-krom legura u specifičnim uvjetima naglašenih triboloških i korozijskih mehanizma djelovanja te njihovih kombinacija.

## LITERATURA

- [1] I. Kumić: Novi postupak difuzijskog modificiranja površine titanove legure za endoprotetske implantate, doktorski rad, FSB, 2016.
- [2] R. Liu: Surface Modification of ASTM F-1537Co-Cr Alloy by Low Temperature Plasma Surface Alloying
- [3] Tarzia V., Bothio T., Telosin L., G. Gerosa: Extended (31 years) durability of a Starr-Edwards prosthesis in mitral position
- [4] Filetin T., Kovačiček F., Indof J.: Svojstva i primjena materijala, Zagreb 2013
- [5] K. Ishida, T. Nishizawa: The Co-Cr (Cobalt-Chromium System), Tokohu University
- [6] Carek A., Babić J., Schaperl Z., Badel T.: Mechanical Properties of Co-Cr Alloys for Metal Base Framework, FSB; School of dental medicine
- [7] Lee S.-H., Nomura N., Chiba A. : Significant Improvement in Mechanical Properties of Biomedical Co-Cr-Mo Alloys with Combination of N Addition and Cr-Enrichment
- [8] K. C. Antony: Wear-Resistant Cobalt-Base Alloys
- [9] Bettini E., Leygraf C., Pan J.: Nature of Current Increase for a CoCrMo Alloy: “transpassive” Dissolution vs. Water Oxidation
- [10] Ćorić D.: Posebni metalni materijali, Zagreb, 2017
- [11] P. Hu, R. Liu, J. Liu, G. McRae, M. X. Yao, R. Collier: Advanced Stellite alloys with improved metal-on-metal bearings for hip implantat
- [12] [http://collection.sciencemuseum.org.uk/objects/co179829/artificial-hip-prosthesis-  
charnley-type-cobalt-a](http://collection.sciencemuseum.org.uk/objects/co179829/artificial-hip-prosthesis-charnley-type-cobalt-a)
- [13] Y. S. Kim, J. R. Park, E. Menthe, K.-T. Rie: Plasma diffusion treatment of stellite
- [14] I. Smolčić: Utjecaj načina šaržiranja obraka na svojstva PA CVD prevlaka, završni rad, FSB, 2016
- [15] <http://www.arise.com.hr/inzenjerstvo-povrsina/>
- [16] Matijević B.: Podloge za predavanja Toplinska obrada, FSB, 2017
- [17] A. Beljak: Produljenje trajnosti kalupa za injekcijsko prešanje polimernih materijala postupcima prevlačenja, završni rad, FSB, 2015.
- [18] D. Augusta: Dupleks postupak aluminiziranja i nitriranja čelika, završni rad, FSB, 2011.
- [19] R. Čulina: Utjecaj nitriranja titanijeve legure  $Ti_6Al_4V$  na svojstva PACVD prevlake  $TiCN$ , završni rad, FSB, 2018.



- [20] I. Tadić: Dupleks postupak aluminiziranja i nitriranja čelika, diplomski rad, FSB, 2012.
- [21] V. Desnica: Prijenosni uređaj za rentgensku fluorescentnu analizu (XRF) kao jedinstveni instrument za in situ elementnu karakterizaciju objekata kulturne baštine
- [22] [https://www.fsb.unizg.hr/usb\\_frontend/files/1514975401-0-nde-km-mtrt\\_v3.pdf](https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1514975401-0-nde-km-mtrt_v3.pdf)
- [23] M. Benjak: Karakterizacija tankih tvrdih prevlaka na bazi titanija, diplomski rad, FSB, 2017.

## **PRILOZI**

### **I. CD-R disc**